



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 33 081 A1** 2004.02.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 33 081.6**
(22) Anmeldetag: **19.07.2002**
(43) Offenlegungstag: **05.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 3/20**
C09D 17/00

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Stohr, Andreas, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Reisacher, Hansulrich, Dr., 67133 Maxdorf, DE;
Gonzales Gomez, Juan Antonio, Dr., 67063
Ludwigshafen, DE; Schmeisser, Heinrich, 68775
Ketsch, DE; Hancer, Uemit, Bramhall, GB

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung von festen Pigmentzubereitungen zur Einfärbung von Kunststoffen**

(57) Zusammenfassung: Verwendung von festen Pigmentzubereitungen, die als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen Polyether und ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester und deren Salzen

enthalten, zur Einfärbung von Kunststoffen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von festen Pigmentzubereitungen, die als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen Polyether und ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester und deren Salzen enthalten, zur Einfärbung von Kunststoffen.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen.

[0003] Zur Einfärbung von Kunststoffen werden üblicherweise Pulverpigmente eingesetzt. Dabei ist die vollständige Dispergierung der Pigmente im Kunststoff Voraussetzung für die Entwicklung von maximaler Farbstärke und Färbewirkung. Eine solche Dispergierung erfordert ein entsprechendes Know-how und einen hohen Eintrag an Scherenergie und ist daher kostspielig. Wenn der Kunststoffverarbeiter nicht über dieses Know-how sowie die erforderlichen aufwendigen und teuren Dispergiergeräte verfügt, weisen die eingefärbten Kunststoffe oftmals sogenannte Pigmentstippen, d.h. nicht ausdispergierte Pigmentagglomerate, auf, sind schlecht ver-spinnbar und/oder besitzen hohe Druckfilterwerte.

[0004] Viele Kunststoffverarbeiter greifen daher für die Einfärbung von Kunststoffen auf sogenannte Masterbatches zurück. Ein Masterbatch ist eine üblicherweise feste, konzentrierte Pigmentpräparation in einer schmelzbaren, bei Raumtemperatur festen Kunststoffmatrix, in der das pulverförmige Pigment ausdispergiert und damit feinverteilt vorliegt, d.h. die zur Dispergierung des Pulverpigments erforderliche Energie wurde bereits bei der Herstellung des Masterbatches aufgebracht. Mit Hilfe dieser Masterbatches können die Kunststoffverarbeiter die Kunststoffe ohne großen Energieaufwand einfärben und erhalten gleichzeitig hinsichtlich Farbstärke und Farbton konstantere Färbeargebnisse.

[0005] Aus der EP-A-1 081 195 sind granuläre Pigmentzubereitungen für die Einfärbung von Kunststoffen bekannt, die nichtionische Polyethylenwachse als Additive enthalten. Diese Pigmentzubereitungen werden durch Inkontaktbringen der Pigmente mit den Wachsen beim Lösungsmittelfinish und Sprühtrocknung hergestellt. Dieses Herstellungsverfahren ist jedoch nur für organische Pigmente anwendbar, die in organischen Lösungsmitteln gefinisht werden.

[0006] Weiterhin ist in den älteren deutschen Patentanmeldungen 10204304.3 sowie 10204583.6, 10227657.9 und 10228199.8 der Einsatz von festen Pigmentzubereitungen, die nichtionische oberflächenaktive Additive auf der Basis von Polyethern bzw. Mischungen dieser Additive mit anionischen oberflächenaktiven Additiven auf Basis entsprechend modifizierter Polyether enthalten, beschrieben.

[0007] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Pigmentzubereitungen bereitzustellen, mit denen Kunststoffe verschiedenster Art vorteilhaft eingefärbt werden können.

[0008] Demgemäß wurde die Verwendung von festen Pigmentzubereitungen, die als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.% mindestens eines oberflächenaktiven Additiv aus der Gruppe der nichtionischen Polyether und ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester und deren Salzen

[0009] enthalten, zur Einfärbung von Kunststoffen gefunden.

[0010] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Pigmentzubereitungen durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

[0011] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmentzubereitungen enthalten als Komponente (A) mindestens ein Pigment sowie als Komponente (B) mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Polyethern oder mindestens ein anionisches oberflächenaktives Mittel auf der Basis der sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- oder Sulfonsäureester der Polyether oder deren Salzen (B) oder eine Mischung dieser nichtionischen und anionischen oberflächenaktiven Additive.

[0012] Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmentzubereitungen organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentzubereitungen auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

[0013] Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm, insbesondere 0,1 bis 3 µm und vor allem 0,1 bis 1 µm.

[0014] Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt- und Schwarzpigmente. Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente (Bunt-, Schwarz- und Weißpigmente) sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

[0015] Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154, 168, 181, 183 und 191;
C.I. Pigment Violet 32;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72; C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221 und 242;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 und 188;
- Disazokondensationspigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128; C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 242 und 262;
C.I. Pigment Brown 23 und 41;
- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49; C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrolpigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81; C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37; C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257; C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177; C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43; C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216;
- Pyrazolochinazolonpigmente: C.I. Pigment Orange 67; C.I. Pigment Red 251;
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181; C.I. Pigment Violet 38;
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

[0016] Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone;
- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün;
Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36; C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau; Manganblau;
Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;
- Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;
Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75); Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

[0017] Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

[0018] Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

[0019] Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Pigmentzubereitungen oberflächenaktive Additive auf der Basis von Polyethern, die nichtionisch oder anionisch modifiziert sein können. Es können sowohl verschiedene nichtionische als auch verschiedene anionische Additive sowie auch Mischungen von nichtionischen und anionischen Additiven enthalten sein.

[0020] Anionische oberflächenaktive Additiven sind dabei die sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester der Polyether und/oder deren Salze.

[0021] Bei den nichtionischen oberflächenaktiven Additiven auf Polyetherbasis handelt es insbesondere um Polyalkylenoxide oder Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Alkoholen, Aminen, aliphatischen Carbonsäuren oder aliphatischen Carbonsäureamiden. Erfindungsgemäß soll dabei unter dem Begriff Alkylenoxid auch arylsubstituiertes Alkylenoxid, insbesondere phenylsubstituiertes Ethylenoxid, verstanden werden.

[0022] Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, vorzugsweise C₂-C₄-Alkylenoxiden und phenylsubstituierten C₂-C₄-Alkylenoxiden, wie Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxiden), sind vor allem Alkylenoxidblockcopolymere, aber auch statistische Copolymere dieser Alkylenoxide als Komponenten (B) geeignet.

[0023] Ganz besonders geeignet sind dabei Blockcopolymere, die Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder auch Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisen. Sie können wie die ungemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition der Alkylenoxide an Starterverbindungen, wie gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureamide, erhalten werden. Bei Einsatz von Ethylenoxid und Propylenoxid können diese Starterverbindungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt werden. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt.

[0024] Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol, 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole, die durch Fettsäurespaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5000, vor allem von 400 bis 2000, auf.

[0025] Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben α- und β-Naphthol und deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol und seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol genannt.

[0026] Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und Benzidin und deren Derivate genannt.

[0027] Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und unhydrierte Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure.

[0028] Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

[0029] Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

[0030] Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R-NR¹)_n-H (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-aminopropylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

[0031] Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

[0032] Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.

[0033] Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit sowie Bisphenol-A genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

[0034] Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

[0035] Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

[0036] Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

[0037] Bei den anionischen oberflächenaktiven Additiven (B) handelt es sich um die Sulfonate, Sulfate, Phosphonate und Phosphate der Polyether.

[0038] Die Polyether können durch Umsetzung mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Phosphonsäure bzw. Schwefelsäure und Sulfonsäure in die Phosphorsäuremono- oder -diester und Phosphonsäureester bzw. die Schwefelsäuremonoester und Sulfonsäureester überführt werden. Diese sauren Ester liegen bevorzugt in Form wasserlöslicher Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze vor, sie können jedoch auch in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

[0039] Bevorzugte Phosphate und Phosphonate leiten sich vor allem von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten, Fett- und Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäuren und Harzsäuren ab, bevorzugte Sulfate und Sulfonate basieren insbesondere auf alkoxylierten, vor allem ethoxylierten, Fettalkoholen, Alkylphenolen und Aminen, auch mehrwertigen Aminen, wie Hexamethyldiamin.

[0040] Derartige anionische oberflächenaktive Additive sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Nokal® (BASF), Tamol® (BASF), Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) und Lutensit® (BASF) erhältlich.

[0041] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmentzubereitungen enthalten 60 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A) und 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B).

[0042] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmentzubereitungen können vorteilhaft hergestellt werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wässriger, zumindest einen Teil des oder der Additive (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), trocknet.

[0043] Das Pigment (A) kann dabei als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

[0044] Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich vorzugsweise um ein gefinishtes Produkt, d.h. die Primär Korngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish empfiehlt sich insbesondere bei organischen Pigmenten, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware in der Regel nicht direkt für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primär Korngröße auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmentzubereitungen eingesetzt werden können.

[0045] Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es zur Einstellung der eingangs genannten mittleren Teilchengrößen in wässriger Suspension einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Naßzerkleinerung, z.B. einer Rührer-, Dissolver- oder Hochdruckhomogenisierung oder Mahlung, insbesondere in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

[0046] Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des oder der in der fertigen Pigmentzubereitung enthaltenen Additive (B) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor der Naßzerkleinerung zu.

[0047] In Abhängigkeit von der zur Trocknung der wässrigen Pigmentsuspension gewählten Methode – Sprühgranulierung und Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zerkleinerung – kann die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen gezielt gesteuert werden.

[0048] Bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung können grobteilige Granulate mit mittleren Korngrößen von 50 bis 5000 μm , insbesondere 100 bis 1000 μm , erhalten werden. Durch Sprühtrocknung werden üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen $< 20 \mu\text{m}$ erhalten. Feinteilige Zubereitungen können bei der Trocknung im Schaufeltrockner und beim Eindampfen mit anschließender Mahlung erhalten werden. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäß verwendeten Pigmentzubereitungen jedoch in Granulatform vor, wobei die grobteiligen Granulate besonders bevorzugt sind.

[0049] Die Sprühgranulierung führt man vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Sus-

pension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das bzw. die Additive (B) schmelzen bei den Trocknungstemperaturen auf und führen so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$), das erfindungsgemäß bevorzugt ist.

[0050] Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

[0051] Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel bei $< 2 \text{ Gew.-%}$.

[0052] Die Pigmentzubereitungen können vorteilhaft zur Einfärbung von Kunststoffen aller Art verwendet werden. Beispielhaft seien folgende Kunststoffklassen und Kunststofftypen genannt:

– abgewandelte Naturstoffe:

Duroplaste, z.B. Casein-Kunststoffe; Thermoplaste, z.B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosemischester und Celluloseether;

– synthetische Kunststoffe:

Polykondensate: Duroplaste, z.B. Phenolharz, Harnstoffharz, Thioharnstoffharz, Melaminharz, ungesättigtes Polyesterharz, Allylharz, Silicon, Polyimid und Polybenzimidazol; Thermoplaste, z.B. Polyamid, Polycarbonat, Polyester, Polyphenylenoxid, Polysulfon und Polyvinylacetat;

Polymerisate: Thermoplaste, z.B. Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Poly-4-methyl-1-penten, Ionomere, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyacetal, Fluorkunststoffe, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Poly-p-xylylen sowie Copolymere, wie Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere, Polyethylenglykoltetraphthalat und Polybutylenglykoltetraphthalat;

Polyaddukte: Duroplaste, z.B. Epoxidharz und vernetzte Polyurethane; Thermoplaste, z.B. lineare Polyurethane und chlorierte Polyether.

[0053] Die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Pigmentzubereitungen zeichnen sich bei der Einarbeitung in Kunststoffe durch ihre besonders leichte Dispergierbarkeit aus. Dies gilt insbesondere auch für die erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendenden Pigmentzubereitungen in Granulatform, welche sich durch folgende zusätzliche vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen: ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubbefreiheit bei Handling und Applikation. Die Kunststoffe können vorteilhaft unter geringem Energieeintrag, z.B. durch gemeinsames Extrudieren (vorzugsweise mit einem Einoder Zweischneckenextruder), Walzen, Kneten oder Mahlen, mit den Pigmentzubereitungen eingefärbt werden. Sie können dabei als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen und zu Kunststoffformkörpern, Folien und Fasern verarbeitet werden.

[0054] Zudem zeichnen sich die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Pigmentzubereitungen durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gute koloristische Eigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und Brillanz, und die guten rheologischen Eigenschaften der mit ihnen eingefärbten Kunststoffe, insbesondere niedrige Druckfilterwerte (hohe Filterstandszeiten) und gute Verspinnbarkeit, aus.

[0055] Selbstverständlich können sie sowohl zur Direkteinfärbung von Kunststoffen als auch zur Einfärbung von Masterbatches und Compounds verwendet werden. Bei der Kunststoffdirekteinfärbung kommen sie in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den einzufärbenden Kunststoff, zum Einsatz, bei der Einfärbung von Masterbatches können bis zu 70 Gew.-% Pigmentzubereitung, bezogen auf den einzufärbenden Kunststoff, eingesetzt werden.

Beispiele

[0056] Herstellung von Pigmentzubereitungen in Granulatform und deren Anwendung zur Einfärbung von Kunststoffen

[0057] Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von 80 kg gefinishtem Pigment (A) und x kg Additiv (B) in 150 kg Wasser in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von $< 1 \mu\text{m}$ gemahlen und dann in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gaseintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 80°C) sprühgranuliert wurde. Im Fall des Additivs (B4) wurde die Suspension vor der Mahlung durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt.

[0058] Als Additive wurden dabei eingesetzt:

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12000.

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylenoxid/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500.

B3: Blockcopolymer auf Basis Ethylenoxid/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 10 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 3500.

B4: Saurer Phosphorsäureester auf Basis von alkoxyliertem $\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ -Oxoalkohol (6 mol PO und 12 mol EO/mol Alkohol)

[0059] Zur Beurteilung ihrer Anwendungseigenschaften wurden die erhaltenen Pigmentgranulate in Polyethylen (LDPE), Weich-PVC und Polypropylen eingearbeitet. Als Vergleich dienten Ausfärbungen, die mit dem jeweils nicht mit Additiven belegten Pigment erhalten wurden.

[0060] Die Bestimmung der koloristischen Eigenschaften erfolgte in Weißaufhellung in LDPE sowie Weich-PVC. Dazu wurden 5 gew.-%ig mit Titandioxid eingefärbtes LDPE bzw. PVC und die jeweilige Pigmentzubereitung in dem Aufhellverhältnis 1:10 (0,5 Gew.-% reines Pigment + 5 Gew.-% Titandioxid) vermischt und auf einem Mischwalzwerk bei einer Walzentemperatur von 160°C und 200 Walzenumdrehungen zu einem Walzenfell der Stärke 0,4 mm verarbeitet. Nach Halbierung des Walzenfells wurde die eine Hälfte weitere 200 Walzenumdrehungen bei einer Walzentemperatur von 130°C gewalzt. Die Fellstärke betrug dabei 0,3 mm. Beide Walzfelle wurden jeweils zerteilt und in einer Presse mit Distanzrahmen (1 mm) bei 180°C zu Platten gepreßt. Anschließend wurden die Platten unter Verwendung der Normlichtart D65 farbmetrisch nach der CIELAB-Formel (DIN 6174) ausgewertet.

[0061] Die koloristischen Parameter Farbwinkel H und Chroma C* sowie die Farbstärke (Angabe der Färbäquivalente FAE) wurden an dem bei 130°C ausdispergierten LDPE-bzw. PVC-Fell bestimmt. Der Ausfärbung mit dem jeweiligen unbehandelten Pigment der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

[0062] Zur Prüfung der Dispergierbarkeit der erhaltenen Pigmentgranulate wurden 2 gew.-%ig pigmentierte LDPE-Biasfolien hergestellt und visuell auf Pigmentstippen untersucht. Die Bewertung in Form der Foliennote (FN) erfolgte anhand einer Skala von 1 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht).

[0063] Die Bestimmung der Dispergierhärte erfolgte in Weißaufhellung in Weich-PVC. Die dabei untersuchten PVC-Platten wurden wie oben beschrieben hergestellt und farbmetrisch vermessen. Die Berechnung der Dispergierhärte (DH) wurde aus den bei der Messung erhaltenen Aufhellverhältnissen nach der folgenden Formel vorgenommen:

$$DH = \left| \frac{AV1}{AV2} - 1 \right| \times 100$$

AV1: Aufhellverhältnis der bei 130°C hergestellten Färbung

AV2: Aufhellverhältnis der bei 160°C hergestellten Färbung

[0064] Zur Bestimmung des Druckfilterwertes wurde das jeweilige Pigmentgranulat zunächst in PE-Wachs dispergiert (40 gew.-%ige Pigmentierung). Diese Präparation wurde dann mit Polypropylen vorgemischt (2,5 gew.-%ige Pigmentierung), in einem Extruder aufgeschmolzen und mittels einer Spinnpumpe über ein definiertes Filterpaket gefördert.

[0065] Der Filtertest wurde wie folgt durchgeführt: Nach dem Einbau der Filterkassette mit dem Filterpaket wurde bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet. Das Filterpaket wurde dabei so eingesetzt, daß das feine Sieb (Anzahl Kettfäden in 3,5 mm: 42; Anzahl Schußfäden in 3,5 mm: 17; Maschenzahl: 10870/cm²; absolute Filterfeinheit: 33–37 µm) vom Materialstrom zuerst erreicht wurde. Die Anlage wurde dann unter Einsatz von unpigmentiertem Polypropylen in Betrieb genommen, wobei der sich vor dem Filter entwickelnde Druck (Anfangsdruck P1) ermittelt wurde. Anschließend wurde ebenfalls unter Messung des Drucks die Testmischung durch das Filterpaket gefördert. Durch eventuell vorhandene Festteilchen kann dabei der Druck vor dem Filter ansteigen. Der höchste in dieser Phase erreichte Druck ist der Enddruck P2. Vor jeder Folgemessung wurde der Extruder durch Nachfahren von unpigmentiertem Polypropylen gereinigt und das Filterpaket ersetzt. Die Berechnung des Druckfilterwertes (DFW) aus den Druckwerten erfolgte nach folgender Formel (DFW-Werte < 2,0 bar/g gelten als gut)

$$DFW = \frac{P2 - P1}{G} \quad [\text{bar/g Pigment}]$$

P1: Anfangsdruck [bar]

P2: Enddruck [bar]

G: Pigmentmenge [g]

[0066] In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzung der hergestellten Pigmentgranulate sowie die in den genannten Kunststoffen erhaltenen Prüfergebnisse zusammengestellt. Als Vergleich dienen die jeweiligen nicht mit dem Additiv belegten Pigmente, die für die Angabe der koloristischen Parameter als Standard dienen.

[0067]

Tabelle 1

Bsp	(A)	x ₁ kg (B1)	x ₂ kg (B2)	x ₃ kg (B3)	x ₄ kg (B4)	ΔH (PE)	ΔC^* (PE)	FAE (PE)	FN	ΔH (PVC)	ΔC^* (PVC)	FAE (PVC)	DH	DFW [bar/g]
1	P.B.15:3	20	-	-	-	-0,2	0,1	104	2	0,3	-0,7	103	8	0,8
V1	P.B.15:3	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	9	-
2	P.G.7	-	20	-	-	0,2	0,1	99	2	-0,5	-0,4	100	5	0,1
V2	P.G.7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	6	-
3	P.G.7	-	5	15	-	0,3	1,1	97	2	-0,5	0,0	100	4	0,2
V3	P.G.7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	6	-
4	P.Y.138	-	-	-	20	0,8	1,7	98	1	-0,3	-1,0	102	3	0,3
V4	P.Y.138	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	4	-
5	P.Y.138	-	10	10	-	0,2	0,2	103	2	-0,3	-0,9	105	5	0,5
V5	P.Y.138	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	6	-

Patentansprüche

1. Verwendung von festen Pigmentzubereitungen, die als wesentliche Bestandteile
(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der nichtionischen Polyether und ihrer sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureester und deren Salzen
enthalten, zur Einfärbung von Kunststoffen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentzubereitungen als Komponente (B) mindestens ein Additiv aus der Gruppe der Alkylenoxidblockcopolymere, der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit Alkoholen, Aminen, aliphatischen Carbonsäuren oder Carbonsäureamiden, der sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und Sulfonsäureester dieser Alkylenoxidverbindungen und der Salze dieser Ester enthalten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentzubereitungen in Form von Granulaten mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 µm und einer BET-Oberfläche von ≤ 15 m²/g vorliegen.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe abgewandelte Naturstoffe oder synthetische Kunststoffe sind.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe thermoplastische Kunststoffe auf der Basis von Polyolefinen oder Polyvinylverbindungen sind.
6. Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man feste Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)